



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C02F 1/50		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/04001 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Februar 1995 (09.02.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/00887 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Juli 1994 (28.07.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 25 312.1 28. Juli 1993 (28.07.93) DE (71)(72) Anmelder und Erfinder: WESSOLLEK, Heimo [DE/DE]; Martin Lutherstrasse 10, D-91217 Hersbruck (DE). (74) Anwalt: NEIDL-STIPPLER, Cornelia, E.; Rauchstrasse 2, D- 81679 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: AGENT FOR REDUCING THE GERMINATION INDEX AND STABILISING DRINKING WATER AND WATER FOR DOMESTIC USES (54) Bezeichnung: MITTEL ZUR HERABSETZUNG DER KEIMZAHL UND STABILISIERUNG VON TRINK- UND BRAUCHWASSER (57) Abstract An agent for reducing the germination index and stabilising drinking water and water for domestic uses contains one or several food preservatives and if required a non-toxic acid. The pH value of the water containing said agent is set in a slightly acid to neutral range. This agent may be used in different concentrations to stabilise and reduce the germination index of water in swimming pools, whirlpools, diving pools, in hospitals, animal experimentation and breeding facilities, animal parks and/or for slaughterhouse waste water. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Mittel zur Herabsetzung der Keimzahl und Stabilisierung von Trink- und Brauchwasser mit einem oder mehreren Lebensmittelkonservierungsstoffen und gegebenenfalls einer untoxischen Säure, wobei der pH-Wert des das Mittel aufweisenden Wassers durch Säure so eingestellt wird, daß er im schwach sauren bis neutralen Bereich liegt. Das erfindungsgemäße Mittel kann konzentrationsabhängig zur Stabilisierung und zur Herabsetzung der Keimzahl von Wasser in Schwimmbädern, Whirlpools, Tauchbecken, in Krankenhäusern, Tierversuchs-, Tierzuchtanlagen, Tierhaltung und/oder für Schlachtwasser eingesetzt werden.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Mittel zur Herabsetzung der Keimzahl und Stabilisierung von
Trink- und Brauchwasser

Die Erfindung betrifft ein Mittel zur Herabsetzung der Keimzahl und zur Stabilisierung von Trink- und Brauchwasser, ein Verfahren zur Herabsetzung der Keimzahl und Stabilisierung von Wasser, sowie die Verwendung des Mittels.

Eine Vielzahl von Mitteln zur Herabsetzung der Keimzahl und zur Stabilisierung von Wasser sind bislang bekannt. Die wichtigsten Wirkstoffgruppen sind solche auf Basis von aktivem Sauerstoff wie Ozon, Peroxiden oder Kaliumpermanganat oder solche mit hohem Oxidationspotential wie Chlor oder Hypochlorit. Dabei wird durch die Oxidation der Keime im Wasser kurzfristig eine starke Verringerung der Keimzahl erzielt - aufgrund des Nachlassens des Oxidationspotentials ist die Wirkung dieser Mittel nur vorübergehend, so daß eine spätere Verkeimung des entkeimten Wassers nicht behindert wird.

Man unterscheidet Mittel zur Herabsetzung der Keimzahl und Stabilisierung von Wasser je nach Verwendungszweck, nämlich solche zur Wasch-, Flächen-, Instrumenten-, Haut-, Hand- oder Trinkwasserdesinfektion. Sie sollen kurzfristig bakterizid, fungizid, viruzid und sporizid sein.

Beispielsweise Badewasser bzw. Waschwasser, wie es längere Zeit im Becken verbleibt, wie bei Whirlpools, Schwimmbädern, in Therapiebecken, Saunatauchbecken und dergl., muß so behandelt werden, daß es im wesentlichen keimfrei ist. Zu diesem Zweck wurde in der Vergangenheit üblicherweise die Chlorierung von Wasser eingesetzt, d.h. ein Verfahren, bei dem Chlorgas in Wasser geleitet wird und sich dort in hypochlorige Säure und Salzsäure zersetzt. Es wurde auch bereits häufig mit Ozon als Desinfektionsmittel gearbeitet. Beide Stoffe haben den Nachteil, im gasförmigen Zustand

vorzuliegen und daher aufwendige Anlagen zu ihrem Einsatz zu benötigen. Außerdem sind beide Stoffe außerordentlich giftig und bedingen somit erhöhte Vorsichtsmaßnahmen. Schließlich ist aufgrund der Tatsache, daß es sich hierbei um gasförmige Materialien handelt, deren Wirkungsdauer im Wasser gering, so daß ständig "nachgechlort" werden muß.

So war es für Bäder im privaten Bereich außerordentlich schwierig, mit Chloranlagen zu arbeiten. Es traten auch immer wieder Unfälle auf, bei denen Chlor austrat. Schließlich ist festzustellen, daß auch Chlorallergien immer häufiger auftreten, so daß derartige Bäder für viele Benutzer nicht verwendbar sind. Das hat insbesondere bei therapeutischen Bädern, wie beispielsweise Bewegungsbädern, bei denen vor allem empfindliche Menschen sie verwenden können, dazu geführt, daß sie auf Grund auftretender Allergien nicht eingesetzt werden konnten.

Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang auch um so mehr Mittel, die bei gleichzeitiger hoher Wirksamkeit in der Bekämpfung von Mikroorganismen gegenüber Mensch und Tier untoxisch sind und daher im Trink- und Brauchwasser, etwa zu Reinigungs- und Pflegezwecken eingesetzt werden können. Es ist auch wichtig, daß die Hemmung des Keimwachstums länger wirkt, um ein ungehemmtes Keimwachstum noch vorhandener Restkeime im von Konkurrenzkeimen befreiten Wasser zu hindern.

Besonders problematisch ist die Verkeimung in der Massentierhaltung, wie Hühner-, Schweine- oder Rinderzuchtanlagen oder auch der Aquakultur, da dort anfangs desinfiziertes Wasser in gemeinsamen Tränken zwischen infizierten Individuen zu einer Masseninfektion über diese führen kann. Bisher wurde zur Vermeidung derartiger Masseninfektionen ein massiver Einsatz von Antibiotika verwendet, was aber aufgrund der zumeist sehr toxischen und auch für den Konsumenten wenig verträglichen Substanzen sowie aufgrund der

gesetzlichen Bestimmungen problematisch war. Ein weiteres Problem bestand darin, daß verschiedene Keime sehr schnell resistent gegen die Antibiotika wurden, so daß deren Dosierung ständig erhöht wurde oder aber ständig neue Infektionen auftraten.

Es ist demzufolge Aufgabe der Erfindung, ein Mittel zur Herabsetzung der Keimzahl und Stabilisierung von Wasser zu schaffen, das untoxisch und leicht anzuwenden ist, sowie Unfälle, wie sie bei gasförmigen Desinfektionsmitteln auftreten können, vermeidet.

Unter dem hier verwendeten Begriff "untoxisch" werden Materialien verstanden, die in den im Wasser vorliegenden Verdünnungen nicht toxisch sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Mittel zur Herabsetzung der Keimzahl und Stabilisierung von Trink- und Brauchwasser, gekennzeichnet durch einen oder mehrere Lebensmittelkonservierungsstoffe und gegebenenfalls eine nichttoxische Säure, wobei der pH-Wert des das Mittel aufweisenden Wassers durch Säure so eingestellt wird, daß er im schwach sauren bis neutralen Bereich liegt.

Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Als Verbindungen eignen sich prinzipiell alle unter diesen Bedingungen wasserlöslichen Lebensmittelkonservierungsstoffe und untoxischen Säuren, wobei sie bspw. ausgewählt sein können aus der Gruppe bestehend aus: Benzoessäure und ihren Abkömmlingen, Hydroxybenzoessäure und ihren Abkömmlingen, Sorbinsäure, Propionsäure, Ameisensäure, Citronensäure, Weinsäure, Milchsäure, Apfelsäure, Essigsäure, Ascorbinsäure, Salzsäure, Schwefelsäure sowie deren Salze, Derivate und Ester sowie Mischungen derselben.

Die nichttoxische Säure kann jede Art Säure, bspw. Schwefel- oder Salzsäure sein, ist aber bevorzugt eine mit einem gewissen Puffervermögen, wie bspw. Citronensäure, Weinsäure, wobei diese letzteren keine Gefahrguttransporte sind. Sie können auch selbst desinfizierend oder keimwachstumhemmend sein.

Das erfindungsgemäß verwendete Mittel weist 0,1 - 10g, bevorzugt 0,2 - 6g und besonders bevorzugt 0,3 - 4g Natriumbenzoat und 0,1 - 10g, bevorzugt 0,2 - 5g und besonders bevorzugt 0,3 - 3g Sorbinsäure pro Liter Wasser auf.

Dadurch, daß nun ein Lebensmittelkonservierungsstoff für Wasser eingesetzt wird, ist es möglich, einen in den verwendeten Mengen für Mensch und Tier ungiftigen Stoff, der jedoch gegenüber dem Keimwachstum ausreichende Hemmwirkung entwickelt, einzusetzen. Durch die erfindungsgemäße Kombination wird das Wasser insbesondere bei Pufferwirkung von Salzen schwacher Säuren oder freien schwachen Säuren auf einem leicht sauren bis neutralen pH-Wert gehalten. Das Mittel ist daher auch bei längerer Einwirkzeit im Vergleich zu bekannten Materialien gut verträglich und hautfreundlich und die Angreifbarkeit der Haut bspw. nach längerem Baden durch Aufquellen gegenüber bekannten Materialien, wie Chlor, ist vermindert.

Bei äußerer Anwendung des Mittels ist daher eine ausgezeichnete Hautverträglichkeit gegeben, da die Haut gegenüber schwach saurem pH-Wert eine erhöhte Widerstandsfähigkeit aufweist; vorallem bei längerer Einwirkungsdauer von Alkali reagiert die Haut empfindlich und wird auch gegen das Eindringen von Keimen - da sie verstärkt aufquillt, weniger resistent. Ferner wird durch das mit dem erfindungsgemäßen Mittel desinfizierte Wasser der Säuremantel der Haut nicht alkalisch zerstört, sondern gestützt und ein stabiler pH-Wert eingestellt. Dagegen beeinträchtigen

bekannte, insbesondere alkalische Mittel den Säuremantel der Haut stark und verstärken dadurch noch ggf. bestehende Empfindlichkeiten, wie bspw. Allergien.

Durch Verwendung eines oder mehrerer Lebensmittelkonservierungstoffe, auch in Kombination mit einer nichttoxischen Säure, wird eine günstige Beeinflussung des Bakterienwachstums erzielt, wobei die nichttoxische Säure sowohl die Wachstumsbedingungen für Mikroorganismen verschlechtert und auch für Haut eine günstige Umgebung schafft.

Dadurch ist es möglich, Wasser in Bädern ohne großen technischen Aufwand, d.h. also ohne Gasanlagen, in preiswerter Form konservieren zu können.

Zur Herabsetzung der Keimzahl in Trinkwasser ist das erfindungsgemäße Mittel mit völlig untoxischem Verhalten besonders geeignet. Das desinfizierte Wasser bleibt geschmack- und geruchlos und ist rein äußerlich von gewöhnlichem Leitungswasser nicht zu unterscheiden.

Dadurch, daß erfindungsgemäß ein oder mehrere Lebensmittelkonservierungsstoffe auch in Kombination mit einem Oxidationsmittel eingesetzt werden können, wobei ebenfalls ein hautfreundlicher pH-Wert entsteht, wird zunächst ein Großteil der Keime oxidiert - wobei festzustellen ist, daß Keime gegen Oxidationsmittel keinerlei Resistenz entwickeln können - und nachfolgend durch den ungiftigen Konservierungsstoff eine günstige Beeinflussung des (möglicherweise noch vorhandenen Rest-) Bakterienwachstums erzielt; diese nichttoxischen Verbindungen verschlechtern die Wachstumsbedingungen für Mikroorganismen in unerwartet hohem Ausmaß.

Als Oxidationsmittel können Perverbindungen, wie ein Peroxid, wie Natrium-, Kalium-, Calcium-, oder Wasserstoffperoxid, oder Abkömmlinge einer Persäure, wie ein Perborat,

Perphosphat, Percarbonat, sowie stark oxidierende Substanzen, wie MnO_4^- verwendet werden.

Vorzugsweise werden etwa 15 - 0,1 g, bevorzugt 10 - 0,1 g Mittel pro Liter Wasser zugesetzt.

Die Lösung des erfindungsgemäß verwendeten Mittels weist vorzugsweise 0,001 - 1 Vol.-% H_2O_2 (berechnet auf reines H_2O_2), 0,1 - 10g, bevorzugt 0,2 - 6g und besonders bevorzugt 0,3 - 4g Natriumbenzoat und 0,1 - 10g, bevorzugt 0,2 - 5g und besonders bevorzugt 0,3 - 3g Sorbinsäure pro Liter Wasser, sowie ggf. Stabilisatoren für die Peroxidverbindung, auf.

Vorzugsweise kann Phosphorsäure zur Stabilisierung der Peroxidverbindung zugesetzt werden.

Es werden etwa 1000 - 10 ml der Lösung des erfindungsgemäßen Mittels pro m^3 Wasser, bevorzugt 200 - 10 ml der Lösung des Mittels pro m^3 Wasser zugesetzt. Für Veterinärzwecke werden ca. 100 ml/m^3 , für Brunnen 200 ml/m^3 und für Trinkwasser ca. 25 - 50 ml/m^3 Mittel zu dem zu behandelnden Wasser zugesetzt; die Dosierung richtet sich dabei nach Keimbefall des Wassers und dem Verwendungszweck zur Stabilisierung oder Herabsetzung der Keimzahl von Brauch- oder Trinkwasser.

Durch die erfindungsgemäße Kombination ist es möglich, Wasser in einfacher und preiswerter Form konservieren zu können. Das erfindungsgemäße Mittel kann in fester Form oder als Lösung in Wasser vorliegen. Es kann bevorzugt sein, das Mittel in fester Form einzusetzen - dies ist insbesondere für die Handhabung als Reise-Desinfektionsmittel oder zum Transport günstig. Somit ist die erfindungsgemäße Stoffmischung bei Verwendung von Feststoffen sehr leicht zu transportieren, da es sich um einen Feststoff handelt. Da der Feststoff nicht toxisch ist und auch

sonst keiner Gefahrenklasse zugeordnet werden muß, ist der Transport problemlos und preiswert. Dies ist insbesondere für die Anwendung auf Transporten oder Reisen günstig. Ein aufwendiges Abkochen von Leitungswasser entfällt; eine große Menge Wasser - bspw. auch Pools oder andere Wasserreservoirs - kann kurzfristig desinfiziert werden. Das erfindungsgemäße völlig untoxische Mittel kann im Gegensatz zu herkömmlich verwendeten Mitteln in der Reiseapotheke zur Herabsetzung der Keimzahl, wie Permanganat, in einer relativ großen Menge bedenkenlos verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Mittel kann ferner zur Stabilisierung von Wasser in Schwimmbädern, Whirlpools, Tauchbecken und dgl., dienen, wobei etwa 100 ml, bevorzugt 80 ml des Mittels pro m³ Wasser zur Erstdosierung zugesetzt und dann mit etwa 25 bis 10 ml Mittel pro m³ weiterdosierte wird.

Bemerkenswert ist, daß das erfindungsgemäße Mittel in wässriger Lösung nach sechs Monaten noch praktisch unverändert günstige Werte liefert und damit ohne weiteres über einen längeren Zeitraum Stabilität sichert, falls keine negativen Außeneinflüsse vorliegen, wie Zulauf von bakteriell belasteten Materialien.

Im Gegensatz zu bisher verwendeten Mitteln zur Herabsetzung der Keimzahl und Stabilisierung von Wasser handelt es sich beim erfindungsgemäßen Mittel um ein biologisch unbedenkliches, einfach zu handhabendes Mittel, das den bisherigen Mitteln zur Herabsetzung der Keimzahl und Stabilisierung von Wasser in überraschender Weise überlegen ist.

Aufgrund seiner völlig untoxischen Eigenschaften ist das erfindungsgemäße Mittel für Mensch und Tier verzehrbar und kann sogar in Tablettenform, als Pulver oder Lösung eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Mittel kann daher in Trink- und Brauchwasser in Schwimmbädern, Krankenhäusern,

Tierversuchs-, Tierzuchtanlagen und Tierhaltung und/oder für Schlachtabwässer verwendet werden.

Eine besonders interessante Anwendung ist dabei die Tierzucht bzw. -haltung z.B. von Hühnern, Rindern, Schweinen, Lachs, Forellen und Karpfen. Das erfindungsgemäße Mittel kann bspw. dem Trinkwasser oder dem Teichwasser/Aufzuchtbecken zugesetzt werden. Es wird dadurch eine Übertragung von Krankheitserregern vermieden als auch eine Verschleppung von Infektionen durch kontaminiertes Trinkwasser. Es müssen in diesem Fall keine kostspieligen und in größeren Dosen schädliche Pharmazeutika dem Wasser zugesetzt werden.

Im Gegensatz zur bisherigen Verwendung von Chlor oder Ozon handelt es sich beim erfindungsgemäßen Mittel somit um ein biologisch unbedenkliches, einfach zu handhabendes Mittel, das den bisherigen Desinfektionsmitteln in überraschender Weise überlegen ist und konzentrationsabhängig zur Entkeimung von Trinkwasser oder zur Stabilisierung von mit menschlicher oder tierischer Haut in Berührung kommendem Wasser dient.

Beispiel 1

In ein Schwimmbecken mit 10000 Liter Inhalt wurden 2 kg Benzoesäure und 4 kg Citronensäure gegeben.

Das Wasser wies daraufhin einen schwach sauren, hautfreundlichen pH-Wert auf und blieb über eine Woche ohne weitere Behandlungen stabil. Es konnte kein Wachstum von Bakterien festgestellt werden.

Beispiel 2

In einen Whirlpool mit 10000 Liter Inhalt wurden als Erstdosierung 80 ml/m^3 einer Lösung von 2g Natriumbenzoat, 0,4g Sorbinsäure, 6 ml H_2O_2 (30 %-ige H_2O_2 -Lösung; und H_3PO_4 zur Stabilisierung der Mischung) in 1 Liter Wasser zugegeben.

Das Whirlpoolwasser zeigte eine zufriedenstellende Resistenz gegenüber Bakterien über eine Woche und die Haut der Badenden zeigte einen überraschend guten Zustand. Es erfolgte dann eine Weiterdosierung von 25 ml/m^3 ; zur Aufrechterhaltung der desinfizierenden Wirkung des erfindungsgemäßen Mittels im Whirlpool genügte eine Dosierung von 12 ml/m^3 alle 6 bis 8 Tage.

Beispiel 3

In einer Forellenzuchtanlage wurde in ein Zuchtbecken mit ca. 5000 Liter Inhalt 100 ml/m^3 einer Lösung von 1 g Natriumbenzoat, 0,2 g Sorbinsäure, 3 ml H_2O_2 (30 %-ige Lösung) in 1 Liter Wasser zur Desinfektion gegeben.

Das Wasser wies daraufhin einen schwach sauren pH-Wert auf. Es konnte ein Rückgang der Mikroorganismenbelastung festgestellt werden. Bei den Forellen gingen die auftretenden Erkrankungen deutlich zurück, wobei im übrigen keine Befindlichkeitsstörungen der Tiere beobachtet wurden.

Beispiel 4

Es wurde eine klare, farblose, wäßrige Flüssigkeit aus den nachfolgenden Bestandteilen hergestellt:

4 g Natriumbenzoat

0,8 g Sorbinsäure

12 ml einer 30 %-igen Wasserstoffperoxidlösung (hergestellt durch Verdünnung handelsüblicher Wasserstoffperoxidlösungen), gelöst in 1 l Wasser.

Die Flüssigkeit zeigte in einer Konzentration unter 5 % auf 1 l Wasser keine hautätzende Wirkung. Die Flüssigkeit ist geruchslos. Sie gehört der Wassergefährdungsklasse 0 an, ist also nicht wassergefährdend. Der pH-Wert der Konzentrationsstufe 5 % in Wasser standardisierter Härte (WSR) betrug 3,6 (elektrometrisch gemessen). Natriumbenzoat ist ein Lebensmittelkonservierungsstoff mit wachstumshemmender Wirkung auf Mikroorganismen. Natriumbenzoat

ist als Konservierungsstoff bis zu 10 g pro kg Lebensmittel zugelassen.

Sorbinsäure ist ein Lebensmittelkonservierungsstoff mit wachstumshemmender Wirkung auf Mikroorganismen und besitzt ein spezifisches Wirkungsspektrum auf Schimmelpilze; aber auch die Entwicklung von Hefen und katalasepositiven Bakterien vermag sie zu unterdrücken. Sorbinsäure ist als Konservierungsstoff bis zu 10 g pro kg Lebensmittel zugelassen.

Wasserstoffperoxid reagiert als Oxidationsmittel und wirkt aufgrund seiner Oxidation desinfizierend. Wasserstoffperoxid zerfällt in Sauerstoff und Wasser. Wasserstoffperoxid-Lösungen unter 6 % wirken nicht ätzend.

Für die Untersuchungen wurde die Ausgabe der DGHM-Richtlinien, Stand 12.7.1991, des Verlages Gustav Fischer, Stuttgart - New York. verwendet. Bestimmung der bakteriostatischen und fungistatischen Wirksamkeit (DGHM-Richtlinie, Abschnitt 2.1)

Testkeime:

Gegenüber der DGHM-Richtlinie wurde die Zahl der Testkeime erweitert und noch zusätzliche Keimarten einbezogen, welche gem. Par. 4 der Mineral- und Tafelwasserverordnung Bedeutung haben.

Escherichia coli	ATCC 11229
Klebsiella pneumoniae	ATCC 4352
Staphylococcus aureus	ATCC 6538
Pseudomonas aeruginosa	ATCC 15442
Streptococcus faecalis	ATCC 6057
Proteus mirabilis	ATCC 14153
Mycobacterium tuberculosis	ATCC 25618
Clostridium sporogenes	ATCC 3584
Candida albicans	ATCC 10231

Methodik: Angewandt wurde die unter Ziff. 2.1 der DGHM-Richtlinien vom 12.7.1991 beschriebene Methode. Die Bebrütung der Kulturen mit *Clostridium sporogenes* erfolgte unter anaeroben Bedingungen. Als Inaktivierungssubstanz wurde folgende Enthemmerkombination eingesetzt :

3,0 % Tween 80
0,3 % Lecithin
0,1 % Histidin
0,5 % Natriumthiosulfat

Als Ausgangskonzentration wurde eine 10%-ige Konzentration eingesetzt, die in den angegebenen Verdünnungsstufen weiter verdünnt wurde. Für die Herstellung der Verdünnungen wurde steriles Wasser standardisierter Härte (WSH) verwendet.

Tabelle I:

Testkeim	Einges. Keimgeh. /ml	Prüfkonzentration in %										Blind- wert ster. Wasser
		10	5	2,5	1,0	0,5	0,25	0,1	0,05	0,025	0,0120	
Escherichia Coli	3×10^7	-	-	-	-	-	-	-	-	(+)	+	++
Klebsiella pneumoniae	$1,3 \times 10^6$	-	-	-	-	-	-	-	-	(+)	+	++
Staphylo- coccus aureus	5×10^6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	++
Pseudo- monas aerugi- nosa	3×10^6	-	-	-	-	-	-	-	-	(+)	+	++
Strepto- coccus faecalis	3×10^7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	++
Proteus mirabilis	2×10^7	-	-	-	-	-	-	-	-	(+)	+	++
Myco- bacterium tubercu- losis	$1,5 \times 10^6$	-	-	-	-	-	-	-	-	(+)	+	++
Clostridium sporogenes	2×10^6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	++
Candida albicans	3×10^6	-	-	-	-	-	-	-	-	(+)	+	++

Zeichenerklärung - = kein Wachstum
 (+) = schwaches Wachstum
 + = deutliches Wachstum
 ++ = starkes Wachstum

Von jedem Testkeim wurde als Blindwert eine Wachstumskontrolle unter den gleichen Versuchsbedingungen, jedoch ohne Zusatz der o.g. Mischung durchgeführt. Alle Testkeime zeigten im Blindversuch starkes Wachstum. Nach der DGHM-Prüfmethode werden 5 % des Mittels zur Herabsetzung der Keimzahl mit 5 ml doppelt konzentrierter Caso-Lösung ge-

mischt und diese Lösungen anschließend mit dem jeweiligen Testkeim beimpft. Es wird dabei in Kauf genommen, daß bei oxidierenden Mitteln zur Herabsetzung der Keimzahl auch Reaktionen mit der organischen Substanz des Nährmediums eintreten, welche die Herabsetzung der Keimzahl mindern.

Da das Mittel bevorzugt zur Herabsetzung der Keimzahl und Stabilisierung im wäßrigen Milieu eingesetzt werden soll, wurde deshalb, abweichend von der DGHM-Prüfmethode, die bakteriostatische und fungistatische Wirksamkeit in rein wäßriger Lösung bestimmt. Hierzu wurden die einzelnen Verdünnungsstufen ohne Mischen mit Caso-Agar mit dem Testkeim beimpft, 72 Stunden bei 37°C bebrütet und dann Subkulturen auf Caso-Agar angelegt, die nach 72 Stunden Bebrütung bei 37°C ausgewertet wurden.

Die Ergebnisse dieser zusätzlichen Untersuchung sind in Tabelle II dargestellt. Man beachte die kleineren Prüfkonzentrationen gegenüber Tabelle I.

Tabelle II

Testkeim	Einges. Keimgeh. /ml	Prüfkonzentration in %								Blind- wert ster. Wasser
		1	0,1	0,05	0,01	0,005	0,002	0,001	0,0005	
Escherichia Coli	3×10^7	-	-	-	-	-	(+)	(+)	+	++
Klebsiella pneumoniae	$1,3 \times 10^6$	-	-	-	-	-	(+)	(+)	+	++
Staphylo- coccus aureus	5×10^6	-	-	-	-	-	(+)	+	+	++
Pseudo- monas aerugi- nosa	3×10^6	-	-	-	-	-	(+)	+	+	++
Strepto- coccus faecalis	3×10^7	-	-	-	-	-	(+)	(+)	+	++
Proteus mirabilis	2×10^7	-	-	-	-	-	-	(+)	+	++
Myco- bacterium tubercu- losis	$1,5 \times 10^6$	-	-	-	-	-	(+)	(+)	+	++
Clostridium sporogenes	2×10^6	-	-	-	-	-	-	(+)	+	++
Candida albicans	3×10^6	-	-	-	-	-	(+)	+	+	++

Zeichenerklärung - = kein Wachstum
 (+) = schwaches Wachstum
 + = deutliches Wachstum
 ++ = starkes Wachstum

Bewertung

Die vorstehend dokumentierten Ergebnisse zeigen, daß hier bis in den Konzentrationsbereich 0,005 % bakterio- und fungistatische Wirkung erzielt wird.

Beispiel 5

Mit der Lösung des Mittels zur Herabsetzung der Keimzahl und Stabilisierung von Wasser des Beispiels 2 wurde die desinfizierende Wirkung in Melkanlagen untersucht.

Hierzu wurden Wasserproben aus der Melkanlage A bakteriologisch nach den Vorschriften der Trinkwasserversorgung untersucht.

Entnahme der Proben: 17.08.1993

Verarbeitung der Proben: 18.08.1993

Probe 1:

Die Melkanlagenleitungen wurden mit normalem Leitungswasser ohne Zusatz gespült und das Wasser nach dem Melkvor-gang untersucht. Es wurden 100.000 bis 1000.000 Keime/ml gefunden.

Koloniezahl

- bei 37°C-Bebrütung: 4120 KBE/ml
- bei 22°C-Bebrütung: 5900 KBE/ml

In 100 ml und in 10 ml Waschwasser waren coliforme Keime nachweisbar.

Probe 2:

Die Leitungen der Melkanlage wurden zuerst entfettet und dann mit 100 ml Spüllösung/100l Wasser gespült und das Waschwasser nach einer Einwirkzeit von 20 min untersucht.

Koloniezahl

- bei 37°C-Bebrütung: 12 KBE/ml
- bei 22°C-Bebrütung: 40 KBE/ml

In 100 ml waren coliforme Keime nicht nachweisbar.

Zur Kontrolle wurde das Leitungswasser vor dem Waschen der Melkanlagenleitungen untersucht: In 100 ml Wasser konnten keine E.coli nachgewiesen werden.

Beispiel 6

Als Vergleichsversuch wurden dieselben Messungen, wie in Beispiel 5, in Melkanlage B durchgeführt.

Entnahme der Proben: 17.08.1993

Verarbeitung der Proben: 18.08.1993

Die bakteriologische Untersuchung nach den Vorschriften der Trinkwasserverordnung ergab :

Probe 1:

Spülung der Melkanlagenleitungen mit Leitungswasser nach dem Melkvorgang.

Koloniezahl

- bei 37°C-Bebrütung: 723 200 KBE/ml
- bei 22°C-Bebrütung: 712 400 KBE/ml

In 100 ml und in 10 ml waren coliforme Keime nachweisbar.

Probe 2:

Spülung mit 100 ml Lösung/100 l Wasser des erfindungsgemäßen Mittels bei 20 min Einwirkzeit:

Koloniezahl

- bei 37°C-Bebrütung: 10 KBE/ml
- bei 22°C-Bebrütung: 6 KBE/ml

In 100 ml waren coliforme Keime nicht nachweisbar

Auch hier konnten in 100 ml frischem Leitungswasser E.coli nicht nachgewiesen werden.

Bewertung

Der Einsatz des erfindungsgemäßen Mittels zur Herabsetzung der Keimzahl und Stabilisierung von Wasser verbessert die bakteriologische Situation erheblich, es kann von einer wirklichen Herabsetzung der Keimzahl gesprochen werden. Einer Kontamination der Tiere mit Krankheitserregern kann durch Herabsetzung der Keimzahl in Wasser mit dem erfindungsgemäßen Mittel vorgebeugt bzw. eine Infektionsgefahr kann stark herabgesetzt werden.

Beispiel 7

3g Natriumbenzoat

0,6g Sorbinsäure

9 ml 30 %-ige Wasserstoffperoxidlösung (hergestellt durch Verdünnung handelsüblicher Wasserstoffperoxidlösungen), und Phosphorsäure, gelöst in 1 l Wasser, wurden zur Herabsetzung der Keimzahl in Schlachtwasser eingesetzt. In der nachfolgenden Tabelle III sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle III

Untersuchungsmaterial	37°C- KBE/ml	22°C-Bebrütung KBE/ml*
1.Schlachtwasser vor Behandlung	11.900.000	11.200.000
2.Probe aus Wassertank vor Behandlung	6.000	9.300
3.Probe aus Wassertank, desinfiziert	2	0
4.Schlachtwasser nach 1.Arbeitstag	55.000.000	58.000.000

Bewertung

Die Herabsetzung der Keimzahl in Lösung ist für wasserhygienische Anwendungen aufgrund seiner untoxischen und bio-

logischen Unbedenklichkeit im Schlachthof anwendbar und erfüllt hier die Anforderungen, die an ein Mittel zur Herabsetzung der Keimzahl zu stellen sind.

Beispiel 8

Mit der Lösung des Beispiels 3 wurde die desinfizierende Wirkung bei der Geflügelhaltung untersucht. Hierzu wurden Wasserproben aus den Geflügelhaltungsanlagen C und D bakteriologisch nach den Vorschriften der Trinkwasserversorgung untersucht.

Tabelle IV

Untersuchungsmaterial	37°C- KBE/ml	22°C-Bebrütung KBE/ml
1. Untersuchung (Anlage C)		
Originalwasser	16.000.000	75.000.000
mit 0,01 % Lösung	6.936.000	56.800.000
mit 0,10 % Lösung	1.292.800	13.552.000
mit 1,00 % Lösung	129.920	2.064.000
2. Untersuchung (Anlage D)		
Originalwasser	17.700.000	36.000.000
mit 5 % Lösung	283.040	155.840
mit 10 % Lösung	39.626	29.783
mit 20 % Lösung	34	32

Bewertung

Unter der Einwirkung des erfindungsgemäßen Mittels ist eine bedeutende Keimreduktion zu beobachten, die sowohl die "Warmblüterkeimflora" (= 37°C-Bebrütung), als auch die Umweltkeimflora (= 22°C-Bebrütung) betrifft.

Beispiel 9

Eine wässrige Lösung mit 0,01 Vol.-% H_2O_2 , 0,5g Natriumbenzoat und 0,1g Sorbinsäure wurde über eine Geflügeltränke einer ausgewählten Gruppe von Hühnern zudosiert. Das Mittel bewirkte einen rapiden Rückgang von Erkrankun-

gen. Bereits nach einigen Tagen wurde eine starke Abnahme von Störungen bei den Hühnern, die mit dem erfindungsgemäßen Trinkwasser versorgt wurden, festgestellt. Im Vergleich zu den anderen Hühnern tritt keine Schleimbildung an den Getränkenippeln auf, was eine wesentlich hygienischere Versorgung und Haltung der Tiere zur Folge hat.

Beispiel 10

Truthühner können im Gegensatz zu anderen Tieren nicht durch Nippel getränkt werden, sondern werden über offene Tränken versorgt. Dabei ist die Gefahr von Salmonellenbildung außerordentlich groß und damit auch eine Durchseuchung des Geflügelbestandes. Das erfindungsgemäße Mittel kann durch einfaches Zudosieren zum Trinkwasser eine derartige Infektion verhindern. Nach Zudosieren des erfindungsgemäßen Mittels in die offenen Tränken konnten keine Befindlichkeitsstörungen beobachtet werden.

Beispiel 11

Die Entkeimung von Trinkwasserleitungen erfolgt nach einer Erstreinigung mit Säure durch eine Desinfektion mit der Lösung des Beispiels 2. Für eine Intensiventkeimung sind dabei 1000 ml/m^3 zweckmäßig. Es wurde ein starker Rückgang der Keime festgestellt.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß dem Fachmann selbstverständlich verschiedenste Abwandlungen der obigen Beschreibung aufgrund seines Fachwissens geläufig sind, so daß die Erfindung keineswegs auf die o.g. Beispiele beschränkt ist.

Ansprüche

1. Mittel zur Herabsetzung der Keimzahl und Stabilisierung von Trink- und Brauchwasser, gekennzeichnet durch :
einen oder mehrere Lebensmittelkonservierungsstoffe und gegebenenfalls eine nichttoxische Säure, wobei der pH-Wert des das Mittel aufweisenden Wassers durch Säure so eingestellt wird, daß er im schwach sauren bis neutralen Bereich liegt.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung aus der Gruppe bestehend aus: Benzoesäure und ihren Abkömmlingen, Hydroxybenzoesäure und ihren Abkömmlingen, Sorbinsäure, Propionsäure, Ameisensäure, Citronensäure, Weinsäure, Milchsäure, Apfelsäure, Essigsäure, Ascorbinsäure, Salzsäure, Schwefelsäure sowie deren Salze, Derivate und Ester sowie Mischungen derselben aufweist.
3. Mittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es ferner ein Oxidationsmittel, eine Perverbindung, wie ein Peroxid, wie Natrium-, Kalium-, Calcium-, oder Wasserstoffperoxid, oder ein Abkömmling einer Persäure, wie ein Perborat, Perphosphat, Percarbonat oder eine stark oxidierende Verbindung wie ein Permanganat, aufweist.
4. Verfahren zur Herabsetzung der Keimzahl und Stabilisierung von Trink- und Brauchwasser, gekennzeichnet durch :
 - Einbringen des Mittels nach einem der vorangehenden Ansprüche in das zu behandelnde Wasser
 - gegebenenfalls Nachdosieren nach einer bestimmten Zeit.
5. Verwendung des Mittels nach einem der vorangehenden Ansprüche in Trink- und Brauchwasser, in Bädern, Krankenhäu-

sern, Tierversuchs-, Tierzuchtanlagen und Tierhaltung und/oder für Schlachtabwässer.

6. Verwendung des Mittels nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß etwa 15 - 0,1g Mittel nach einem der vorangehenden Ansprüche pro Liter Wasser, bevorzugt 10 - 0,1g Mittel pro Liter Wasser zugesetzt werden.

7. Verwendung des Mittels nach einem der vorangehenden Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 - 10g, bevorzugt 0,2 - 6g und besonders bevorzugt 0,3 - 4g Natriumbenzoat und 0,1 - 10g, bevorzugt 0,2 - 5g und besonders bevorzugt 0,3 - 3g Sorbinsäure pro Liter Wasser aufweist.

8. Verwendung des Mittels nach einem der vorangehenden Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich 0,001 - 1 Vol.-% H_2O_2 , sowie ggf. Stabilisatoren für die Peroxidverbindung aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No.

PCT/DE 94/00887

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C02F1/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE,A,38 10 281 (KLEINDIENST GMBH) 5 October 1989 see the whole document ---	1,4-6
Y	DE,A,40 31 664 (WESSOLLEK) 9 April 1992 see the whole document ---	1,4-6
A	EP,A,0 456 272 (WESSOLLEK) 13 November 1991 see column 3, line 46 - column 6, line 15 ---	1-6,8
A	AU,D,6 411 786 (CADBURY SCHWEPES PTY) 30 April 1987 see claims ---	1,2,4
A	EP,A,0 456 271 (WESSOLLEK) 13 November 1991 see abstract ---	1
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 1994

Date of mailing of the international search report

8. 12. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaspers, H

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,93 02973 (TRAWÖGER ET AL.) 18 February 1993 see claims 1-6 ---	1-5
A	US,A,3 850 797 (LYALL) 26 November 1974 see claims ---	1,2,4,6
A	DE,A,35 04 394 (NEUHAUSEN) 26 September 1985 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 94/00887

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3810281	05-10-89	NONE	
DE-A-4031664	09-04-92	NONE	
EP-A-0456272	13-11-91	DE-A- 4015202 DE-D- 59100341	14-11-91 07-10-93
AU-D-6411786	30-04-87	AU-B- 604217 US-A- 4996232	13-12-90 26-02-91
EP-A-0456271	13-11-91	DE-A- 4015201 DE-D- 59100356	14-11-91 14-10-93
WO-A-9302973	18-02-93	EP-A- 0599888	08-06-94
US-A-3850797	26-11-74	NONE	
DE-A-3504394	26-09-85	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C02F1/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 C02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE,A,38 10 281 (KLEINDIENST GMBH) 5. Oktober 1989 siehe das ganze Dokument ---	1,4-6
Y	DE,A,40 31 664 (WESSOLLEK) 9. April 1992 siehe das ganze Dokument ---	1,4-6
A	EP,A,0 456 272 (WESSOLLEK) 13. November 1991 siehe Spalte 3, Zeile 46 - Spalte 6, Zeile 15 ---	1-6,8
A	AU,D,6 411 786 (CADBURY SCHWEPES PTY) 30. April 1987 siehe Ansprüche ---	1,2,4
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. November 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

- 8. 12. 94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kaspers, H

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 456 271 (WESSOLLEK) 13. November 1991 siehe Zusammenfassung ---	1
A	WO,A,93 02973 (TRAWÖGER ET AL.) 18. Februar 1993 siehe Ansprüche 1-6 ---	1-5
A	US,A,3 850 797 (LYALL) 26. November 1974 siehe Ansprüche ---	1,2,4,6
A	DE,A,35 04 394 (NEUHAUSEN) 26. September 1985 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 94/00887

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-3810281	05-10-89	KEINE	
DE-A-4031664	09-04-92	KEINE	
EP-A-0456272	13-11-91	DE-A- 4015202 DE-D- 59100341	14-11-91 07-10-93
AU-D-6411786	30-04-87	AU-B- 604217 US-A- 4996232	13-12-90 26-02-91
EP-A-0456271	13-11-91	DE-A- 4015201 DE-D- 59100356	14-11-91 14-10-93
WO-A-9302973	18-02-93	EP-A- 0599888	08-06-94
US-A-3850797	26-11-74	KEINE	
DE-A-3504394	26-09-85	KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)